

3a

Process for the preparation of acylphosphine oxides

Patent number: DE3139984
Publication date: 1983-04-28
Inventor: HENNE ANDREAS DIPL CHEM DR (DE)
Applicant: BASF AG (DE)
Classification:
- **international:** C07F9/53; C07F9/32
- **european:** C07F9/53A9
Application number: DE19813139984 19811008
Priority number(s): DE19813139984 19811008

[Report a data error here](#)**Abstract of DE3139984**

The invention relates to a process for the preparation of acylphosphine oxides of the formula in which R<1> and/or R<2> represent an alkyl, cyclohexyl, cyclopentyl, phenyl, substituted thienyl, pyrrolyl, pyridyl or phenyl radical or R<2> represents an alkoxy, aryloxy or arylalkoxy radical, R<3> represents a tertiary alkyl radical, a tertiary cycloalkyl radical or a thienyl, pyrrolyl, furyl, pyridyl, phenyl or naphthyl radical, which may carry halogen, alkyl, alkylthio, alkoxy, cycloalkyl or phenyl groups, by reaction of an acid halide of the formula in which X represents Cl or Br, with an alkoxyphosphine of the formula in which R<4> represents an alkyl or cycloalkyl radical, at 20 to 150 DEG C, if desired in the presence of an inert organic solvent and a tertiary amine. The acylphosphine oxides prepared according to the invention are suitable as photoinitiators.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

①⑫ Offenlegungsschrift
①⑪ DE 31 39 984 A 1

⑤① Int. Cl. 3:
C 07 F 9/53
C 07 F 9/32

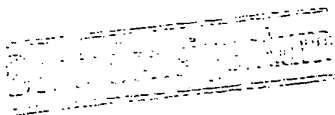
②① Aktenzeichen:
②② Anmeldetag:
④③ Offenlegungstag:

P 31 39 984.3
8. 10. 81
28. 4. 83

DE 31 39 984 A 1

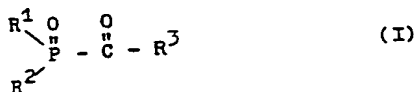
⑦① Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦② Erfinder:
Henne, Andreas, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen, DE

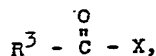


⑤④ Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden

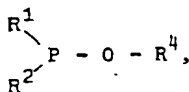
Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden. Acylphosphinoxide der Formel



worin R¹ und/oder R² für einen Alkyl-, Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenylrest, einen substituierten Thienyl-, Pyrrolyl-, Pyridyl- oder Phenylrest stehen oder R² für einen Alkoxy-, Aryloxy- oder Arylalkoxyrest steht, R³ für einen tertiären Alkylrest, einen tertiären Cycloalkylrest oder für einen Thienyl-, Pyrrolyl-, Furyl-, Pyridyl-, Phenyl- oder Naphthylrest, der gegebenenfalls Halogen-, Alkyl-, Alkylthio-, Alkoxy-, Cycloalkyl- oder Phenylgruppen trägt, werden durch Umsetzen eines Säurehalogenids der Formel



worin X für Cl oder Br steht, mit einem Alkoxyphosphin der Formel

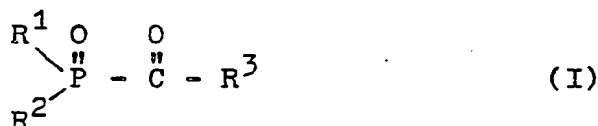


worin R⁴ für einen Alkyl- oder Cycloalkylrest steht, bei 20 bis 150° C, gegebenenfalls in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels und eines tertiären Amins hergestellt. Die erfindungsgemäß hergestellten Acylphosphinoxide eignen sich als Photoinitiatoren. (31 39 984)

DE 3139984 A 1

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden der allgemeinen Formel I

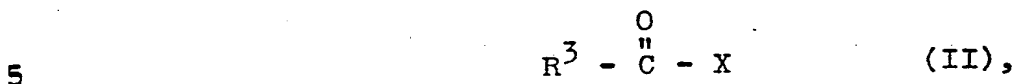


worin

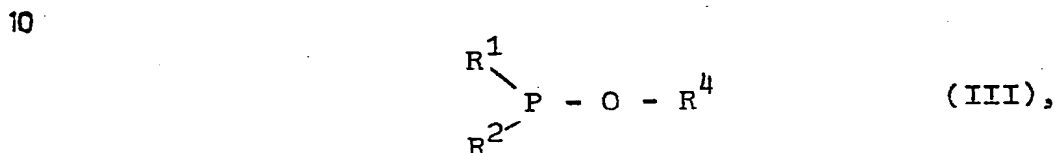
R^1 und R^2 untereinander gleich oder verschieden sind und für einen verzweigten oder unverzweigten Alkylrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenylrest, einen mit 1 bis 3 Halogenatomen oder mit 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthio- oder substituierten Thienyl-, Pyrrolyl-, Pyridyl- oder Phenylrest stehen, oder R^2 für einen 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoxyrest, einen Aryloxyrest oder einen Arylalkoxyrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe steht,

R^3 für einen tert. Alkylrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen tert. Cycloalkylrest mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, für einen Thienyl-, Pyrrolyl-, Furyl-, Pyridyl-, Phenyl-, Naphthylrest oder für einen Thienyl-, Pyrrolyl-, Furyl-, Pyridyl-, Phenyl-, Naphthylrest steht, der einen bis vier Substituenten aus der Gruppe Halogen, 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkylthio-, Alkoxyreste, 5 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkylreste oder Phenylreste trägt,

durch Umsetzen eines Säurehalogenides der allgemeinen Formel (II)

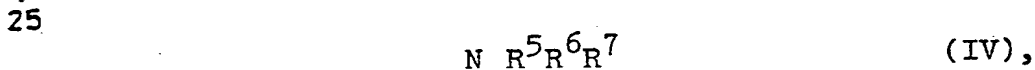


worin X für Cl oder Br steht, mit einer etwa äquimolaren Menge Alkoxyphosphin der allgemeinen Formel (III)



worin R^4 für einen 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest, für einen Cyclopentyl- oder Cyclohexylrest steht,

bei einer Temperatur zwischen 20 und 150°C, gegebenenfalls in Anwesenheit eines inerten organischen Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Säurehalogenid (II), eines tertiären Amins der allgemeinen Formel (IV)



worin R^5 , R^6 und R^7 untereinander gleich oder verschieden sind und für 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylreste, Phenylreste oder mit 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppen substituierte Phenylreste stehen,

durchgeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Säurechlorid und das tert. Amin ohne Lösungs-
mittel oder mit einem inerten Lösungsmittel verdünnt
bei 20 bis 150°C vorgelegt werden und das unverdünnte
oder in einem inerten Lösungsmittel gelöste Alkoxy-
phosphin unter Abdestillieren des gebildeten Alkyl-
chlorides bei einer Reaktionstemperatur von 20 bis
150°C zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß das Alkoxyphosphin und das tert. Amin unverdünnt
oder in einem inerten Lösungsmittel vorgelegt werden
und das unverdünnte oder in einem inerten Lösungs-
mittel gelöste Säurechlorid bei einer Reaktionstem-
peratur von 20 bis 150°C zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, daß R^3 für einen mindestens
zweifach substituierten Phenylrest steht, der an den
beiden zur Verknüpfung mit der Carbonylgruppe be-
nachbarten C-Atomen durch Substituenten A und B
substituiert ist, die untereinander gleich oder
verschieden sind und für Halogenatome, 1 bis 6 Koh-
lenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkylthio- oder
Alkoxyreste, 5 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende
Cycloalkyl- oder Phenylreste stehen, oder R^3 für
einen in 2- und 8-Stellung durch A und B substitu-
ierten 1-Naphthyl- oder einen in 1- und 3-Stellung
durch A und B substituierten 2-Naphthylring steht.

h

Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden.

5

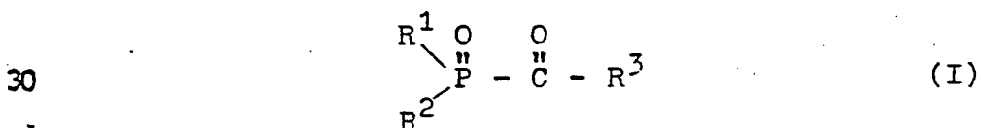
Aus DE-OS 28 30 927 und 29 09 994 sind bereits Acylphosphinoxide, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Photoinitiatoren bekannt.

- 10 Das dort beschriebene Herstellungsverfahren ist jedoch nur dann mit hohen Ausbeuten durchzuführen, wenn frisch destilliertes Säurechlorid und Alkoxyphosphin eingesetzt werden. Schon Wasserspuren im Säurechlorid, die sich bei der Durchführung im technischen Maßstab schwer ausschließen lassen, bringen die Reaktion zum Erliegen.

15 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein demgegenüber vorteilhafteres Verfahren aufzuzeigen.

- 20 Überraschenderweise wurde gefunden, daß dies durch Zusatz von 1 bis 20 Mol-% tert. Amin zum Reaktionsansatz gelingt und die Reaktion so mit reproduzierbaren hohen Ausbeuten auch in großem Maßstab durchgeführt werden kann.

- 25 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden der allgemeinen Formel I



worin

- 35 R^1 und R^2 untereinander gleich oder verschieden sind und für einen verzweigten oder unverzweigten Alkyl-

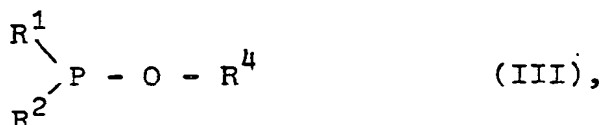
rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, einen Cyclohexyl-, Cyclopentyl-, Phenylrest, einen mit 1 bis 3 Halogenatomen oder 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkyl-, Alkoxy-, Alkylthioresten substituierten Thienyl-, Pyrrolyl-, Pyridyl- oder Phenylrest stehen, oder R^2 für einen 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkoxyrest, einen Aryloxyrest oder einen Arylalkoxyrest mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen in der Alkoxygruppe steht,

R^3 für einen tert. Alkylrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen tert. Cycloalkylrest mit 5 bis 18 Kohlenstoffatomen, für einen Thienyl-, Pyrrolyl-, Furyl-, Pyridyl-, Phenyl-, Naphthylrest oder für einen Thienyl-, Pyrrolyl-, Furyl-, Pyridyl-, Phenyl-, Naphthylrest steht, der einen bis vier Substituenten aus der Gruppe Halogen, 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkylthio-, Alkoxyreste, 5 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkylreste oder Phenylreste trägt,

durch Umsetzen eines Säurehalogenides der allgemeinen Formel (II)



worin X für Cl oder Br steht, mit einer etwa äquimolaren Menge Alkoxyphosphin der allgemeinen Formel (III)



worin R^4 für einen 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest oder für einen Cycloalkylrest steht,

00.10.81

3139984

BASF Aktiengesellschaft

- 3-6.

O.Z. 0050/035476

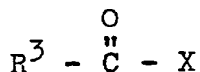
- bei einer Temperatur zwischen 20 und 150°C, gegebenenfalls in Anwesenheit eines inerten organischen Lösungsmittels. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in Gegenwart von 1 bis 20 Mol-%, bezogen auf Säurehalogenid (II), eines tertiären Amins der allgemeinen Formel (IV)



- worin R⁵, R⁶ und R⁷ untereinander gleich oder verschieden sind und für 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylreste, Phenylreste oder mit 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppen substituierte Phenylreste stehen, durchgeführt wird.

- Bezüglich der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Einsatzstoffe und Verfahrensbedingungen ist im einzelnen folgendes auszuführen.

- Als Säurehalogenide der allgemeinen Formel (II)



- kommen Säurechloride und -bromide in Frage. Bevorzugt werden die Säurechloride, wie sie z.B. schon in DE-OS 28 30 927 und 29 09 994 genannt werden. Als Alkoxyphosphine der allgemeinen Formel (III) kommen ebenfalls die bereits in den oben genannten DE-OSen angeführten in Betracht, wobei R⁴ vorzugsweise für einen 1 bis 4 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylrest steht.

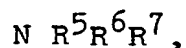
Derartige Alkoxyphosphine lassen sich beispielsweise nach dem von K. Sasse in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 12/1, Seiten 208 bis 209 bzw. 324 bis 330 beschriebenen Verfahren oder wie in der deutschen Patentanmeldung P 31 01 885.8 beschrieben, herstellen.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendenden Lösungsmittel sollen gegenüber Säurechloriden und Phosphinen inert sein. Derartige Lösungsmittel sind beispielsweise Ether, wie Dialkylether, z.B. Dibutylether, Diethylether, Methyl-tert.-butylether, cyclische Ether wie z.B. Dioxan, Tetrahydrofuran, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Heptan, Cyclohexan; aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. Benzol, Alkylaromaten, wie Toluol, Xylol, Trimethylbenzol, Chloraromaten, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol; N,N-dialkylamide, wie Dimethylformamid oder Diethylacetamid, Dimethylacetamid; chlorierte oder fluorierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan, 1,1-Difluorethan, 1,2-Difluorethan sowie Gemische dieser Lösungsmittel. Da Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Nitroverbindungen, Sulfoxide und Sulfone mit Alkoxyphosphinen der Formel (III) reagieren und primäre und sekundäre Amine sowie Hydroxylgruppen tragende Verbindungen mit Säurechloriden reagieren, sind sie für das erfindungsgemäße Verfahren nicht als Lösungsmittel geeignet.

Die inertesten organischen Lösungsmittel werden im allgemeinen in Mengen von 0 bis 1000, vorzugsweise 0 bis 300 Vol.%, bezogen auf Säurechlorid eingesetzt.

30

Als tertiäre Amine der allgemeinen Formel (IV)



35

00.10.81

3139984

BASF Aktiengesellschaft

- 5-8.

O.Z. 0050/035476

- Worin R^5 , R^6 und R^7 untereinander gleich oder verschieden sind und für 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkylreste, Phenylreste oder mit 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthaltenden Alkylgruppen substituierte Phenylreste stehen können, eignen sich beispielsweise Trimethylamin, Tributylamin, Methyl-diethylamin, N,N-Dipropylanilin sowie Gemische dieser Amine; bevorzugt sind Triethylamin, Tripropylamin, N,N-Dimethylanilin und N,N-Diethylanilin.
- 10 Säurechlorid (II) und Alkoxyphosphin (III) werden im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen miteinander zur Umsetzung gebracht.
- Das tertiäre Amin wird in Mengen von 1 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Mol-%, bezogen auf Säurehalogenid (II) eingesetzt.
- 20 Als Temperaturbereich, innerhalb dessen die Umsetzung erfindungsgemäß durchgeführt wird, kommt ein Bereich zwischen etwa 20 und 150°C in Frage, wobei die innerhalb dieses Bereiches zu wählende Temperatur der Umsetzung auch von den Einsatzstoffen abhängt. So ist es beispielsweise empfehlenswert, bei Einsatz von Alkoxyphosphinen der Formel (III) mit R^2 = Alkoxyrest niedrigere Temperaturen von etwa 40 bis 80°C zu wählen als bei Einsatz eines Alkoxyphosphins mit R^1 und R^2 = Phenyl oder o-Tolyl, wofür Temperaturen zwischen 60 und 110°C zu bevorzugen sind.
- 25 Auch kann die Anwendung von Druck, beispielsweise von 1 bis 20 bar, von Vorteil sein, um bei der Reaktion gebildetes Alkylchlorid bei Temperaturen von 20 bis 60°C in technisch einfacher Weise verflüssigen zu können.

Erfindungsgemäß bevorzugt kann entweder das Säurechlorid (II) und das tert. Amin (IV) ohne Lösungsmittel oder mit einem geeigneten Lösungsmittel verdünnt vorgelegt werden und bei Temperaturen von 20 bis 150°C das unverdünnte
5 oder in einem inerten organischen Lösungsmittel gelöste Alkoxyphosphin (III) unter Abdestillieren des gebildeten Alkylchlorids zugegeben werden oder das Alkoxyphosphin (III) wird zusammen mit dem tert. Amin (IV) unverdünnt oder in inertem organischem Lösungsmittel gelöst vorgelegt
10 und das Säurechlorid (II) unverdünnt oder gelöst in einem geeigneten Lösungsmittel, bei einer Reaktionstemperatur von 20 bis 150°C zugegeben.

Besonders vorteilhaft läßt sich das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von Acylphosphinoxiden der Formel (I) einsetzen, worin R^1 und R^2 die oben genannte Bedeutung haben und R^3 für einen mindestens zweifach substituierten Phenylrest steht, der an den beiden zur Verknüpfung mit der Carbonylgruppe benachbarten C-Atomen
15 durch Substituenten A und B substituiert ist, die untereinander gleich oder verschieden sind und für Halogenatome, für 1 bis 6 Kohlenstoffatome enthaltende Alkyl-, Alkylthio- oder Alkoxyreste, 5 bis 7 Kohlenstoffatome enthaltende Cycloalkyl- oder Phenylreste stehen, oder
20 R^3 für einen in 2- und 8-Stellung durch A und B substituierten 1-Naphthyl- oder einen in 1- und 3-Stellung durch A und B substituierten 2-Naphthylring steht.

Beispiele für derartige erfindungsgemäß herstellbare bevorzugte Verbindungen sind in der DE-OS 29 09 994 und
30 in der deutschen Patentanmeldung P 31 33 419.9 genannt.

Für den Fall, daß R^1 und R^2 Phenyl- bzw. o-Tolylreste sind, liefert der Zusatz des unverdünnten, gegebenenfalls rohen
35 (= nicht destillierten) Alkoxyphosphins zu unverdünntem

Gemisch von Säurechlorid und tert. Amin die besten Ausbeuten. Bei der Herstellung von Verbindungen der Formel (I), deren Schmelzpunkt oberhalb der Reaktionstemperatur liegt, kann gegebenenfalls gegen Ende der Reaktion ein geeignetes inertes organisches Lösungsmittel zugegeben werden.

Die Zugabe des Säurechlorids (II) zum, gegebenenfalls mit inertem organischen Lösungsmitteln verdünnten, Gemisch aus Alkoxyphosphin (III) und tert. Amin (IV) ist besonders dann vorteilhaft, wenn die reaktiveren Alkyl/Aryl-dialkoxyphosphine der Formel (III) eingesetzt werden. An inertem organischem Lösungsmittel können dabei 0 bis 10, vorzugsweise 0 bis 3 Volumenteile Lösungsmittel/Gewichtsteil Alkoxyphosphin mitverwendet werden.

Viele der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbindungen sind kristallin und fallen beim Abkühlen und gegebenenfalls nach Abziehen des Lösungsmittels aus der Reaktionslösung aus, oder sie lassen sich in geeigneter Weise aus der Reaktionslösung ausfällen. Als Fällungsmittel können dabei Alkane, wie Heptan, Paraffin oder Wasser dienen, wenn das Reaktionsprodukt vorher in einem Alkohol wie Methanol, Ethanol oder Isopropanol aufgenommen wurde. Die erhaltenen Produkte können noch nach üblichen Verfahren weiter gereinigt werden.

Erfindungsgemäß erhaltene flüssige Acylphosphinoxide können zur Reinigung destilliert werden. Das in der Reaktionslösung vorhandene tert. Amin kann gegebenenfalls mit 5 bis 10 %iger HCl ausgewaschen werden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Acylphosphinoxide eignen sich als Photoinitiatoren.

Die in den Beispielen angegebenen Teile und Prozente sind, soweit nicht anders angegeben, Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente. Volumenteile verhalten sich zu Gewichtsteile wie 1 zu kg.

5

Beispiel 1

Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid

Für alle Teilbeispiele A, B, C, D wurden die Einsatzstoffe
10 Trimethylbenzoesäurechlorid (96 %ig, Rest: isomere Säurechloride) und Ethoxydiphenylphosphin (98 %ig) frisch destilliert. Die Konzentration des Reaktionsproduktes
2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid in der Reaktionslösung nach Reaktionsende und im ausgefällten und
15 getrockneten Reaktionsprodukt wurde UV-spektroskopisch (Lösungsmittel Toluol, Absorptionsmaximum bei 382 nm) bestimmt. Als Referenz diente eine mehrfach umkristallisierte Probe, Fp. 92 bis 94°C, mit einem Extinktionskoeffizienten ϵ (382 nm, Toluol) = $656 \frac{1}{\text{Mol} \cdot \text{cm}}$

20

182,5 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (II) wurden bei 80°C mit den in der Tabelle 1 angegebenen Zusätzen
25 vorgelegt. Es wurde dann unter Rühren 235 Teile Ethoxydiphenylphosphin (III) (Molverhältnis (II):(III)=1:1,02) in 90 min zugetropft und anschliessend 2 Stunden bei 80°C nachgerührt. Der Kolbeninhalt wurde gewogen, eine
0,5 g-Probe zur Bestimmung des Produktgehaltes entnommen, 220 Volumenteile Toluol zugesetzt, auf unter 50°C abge-
30 kühlt, 185 Volumenteile Heptan zugetropft und 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde 2 Stunden im Eisbad bei 0°C nachgerührt, abgesaugt und bei 50°C im Vakuum getrocknet. Ausbeute vor Aufarbeiten, Produktgehalt
des trockenen Produktes und Ausbeute in Prozent der Theorie
35 sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

08.10.81

3139984

BASF Aktiengesellschaft

- 9 - 12

O.Z. 0050/035476

Tabelle 1: Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid

Versuch	Zusätze zum Trimethylbenzoylchlorid		Ausbeute nach Reaktionsende vor Aufarbeiten		Ausbeute isoliertes Produkt	
	Triethylamin Teile	H ₂ O Teile Mol (bezogen auf Säurechlorid)	% Gehalt im Reaktionsansatz	% d. Th. ger. 100 %	Menge Teile	% d. Th. (ger. 100 %)
A	0	0	77,6	82,5	342,7	86,4
B	5	0,05	85,4	90,2	330,0	85,4
C	0	0	33,0	36,8	54,3	0,86
D	5	0,05	79,8	85,9	345,0	88,4

Versuch A entspricht im wesentlichen Beispiel 1 aus DE-OS 29 09 994. Zusatz von 5 Teilen Triethylamin (Versuch B) zum Säurechlorid ändert die Ausbeute innerhalb der Fehlergrenze der UV-Messung ($\pm 3\%$) nicht. Werden dem vorgelegten Säurechlorid 2 o/oo Wasser zugesetzt, so sinkt die Produktausbeute auf unter 50 % des Wertes von A, B ab. Anstelle des gewünschten Produktes wird bei der Aufarbeitung entsprechend Versuch A, B ein anderes Produkt isoliert, das nur 5,5 % des gesuchten Reaktionsproduktes einschließt. Zusatz von 2 o/oo Wasser zum aminhaltigen Ansatz B (Versuch D) beeinflusst hingegen die Ausbeute nicht.

Beispiel 2

Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoyl-bis-(o-tolyl)-phosphinoxid

2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid und Methoxy-bis-(o-tolyl)-phosphin wurden zunächst frisch destilliert.

400 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid (II) wurden mit den in Tabelle 2 angegebenen Zusätzen bei 100°C in einem Reaktionsgefäß vorgelegt. Bei dieser Temperatur wurden während 2 Stunden 560,3 Teile Methoxy-bis-(o-tolyl)-phosphin zugetropft. Dann wurde 2 Stunden bei 100°C weitergerührt, 220 Volumenteile Dioxan zugegeben und eine weitere Stunde bei 100°C weitergerührt. Anschließend wurde auf 10°C abgekühlt, 45 Minuten bei 10°C gerührt und das Produkt abgesaugt und bei 80°C im Vakuum getrocknet. Der Produktgehalt des trockenen Rohproduktes wurde UV-spektroskopisch bestimmt (vgl. Beispiel 1) und ist zusammen mit der Ausbeute in Prozent der Theorie in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2: Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoyl-bis-(tolyl)-phosphinoxid

5	Zusätze zum Trimethylbenzoylchlorid			Ausbeute Menge Teile	isoliertes Produkt	
	Diethylanilin Teile	Mol bez. auf Säure- chlorid	H ₂ O Teile		% Gehalt	% d. Th.
10	A 10	0	0	644,2	98,3	76,6
	B 16,4	0,05	0	648,7	97,6	76,5
	C 0	0	0,800	72,3	9,2	0,8
	D 16,4	0,05	0,800	655,3	95,7	75,8

15

Beispiel 3

Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäureethylester

20 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid und Phenyldiethoxyphosphin wurden zunächst frisch destilliert.

99 Teile Phenyldiethoxyphosphin und die in Tabelle 3 angegebenen Zusätze wurden in 250 Volumenteilen Toluol gelöst. Bei 80°C wurde in 1,5 Stunden 91,3 Teile 2,4,6-Trimethylbenzoylchlorid zugetropft. Es wurde 2 Stunden bei 80°C nachgerührt. Dann wurde zweimal mit 35 Volumenteilen einer 5 %igen Salzsäure gewaschen, die bei 20°C mit Natriumchlorid gesättigt worden war, und anschließend mit 35 Volumenteilen 10 %iger wäßriger Natriumcarbonat-Lösung gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels verblieb ein flüssiger Rückstand, dessen Produktgehalt UV-spektroskopisch bestimmt wurde. Der Produktgehalt des Rückstandes und die Ausbeute in % der Theorie ist in Tabelle 3 zusammengestellt.

35

3139984

BASF Aktiengesellschaft

- 12 - 15 .

O.Z. 0050/035476

Tabelle 3: Herstellung von 2,4,6-Trimethylbenzoylphenylphosphinsäureethylester

5	Zusätze zum Trimethylbenzoylchlorid			Ausbeute		Produkt
	Triethylamin Teile	Mol bez. auf Säure- chlorid	H ₂ O	Menge Rück- stand	% Gehalt	% d.Th.
10	A 0	0	0	158	89,0	89
	B 2,5	0,05	0	150	92,3	87,6
	C 0	0	0,200	140	27,5	24,4
	D 2,5	0,05	0,200	165	83,0	86,7

15

20

25

30

35